

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 17320

(54)

Préparations capillaires contenant un copolymère de viny-pyrrolidone.

(61)

Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 K 7/11.

(22)

Date de dépôt 9 juin 1978, à 15 h 31 mn.

(33) (32) (31)

**Priorité revendiquée : Demandes de brevets déposées aux Etats-Unis d'Amérique
le 10 juin 1977, n. 805.396 et n. 805.397 au nom de Paritosh M. Chakrabarti.**

(41)

**Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 1 du 5-1-1979.**

(71)

Déposant : Société dite : GAF CORPORATION, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : Idem (71)

(74)

Mandataire : Rinuy, Santarelli.

La présente invention se rapporte de manière générale à des préparations cosmétiques et spécialement à des compositions pour fixer et mettre en condition les cheveux, lesdites compositions contenant certains copolymères de vinylpyrrolidone (N-vinyl-2-pyrrolidone), désignés ci-après par le sigle VP.

Dans le domaine des soins des cheveux, de la fixation des mises en plis et permanentes, de la mise en condition des cheveux et analogues, on a proposé de nombreuses sortes de préparations pour le traitement des cheveux, les principales préparations consistant en agents surfactifs cationiques, matériaux surgraissants, protéines solubles dans l'eau et polymères synthétiques, dans un milieu acceptable en cosmétique. De façon générale, on considère les préparations contenant un polymère synthétique comme des plus efficaces, particulièrement celles contenant des polymères cationiques solubles dans l'eau qui ont une affinité pour les cheveux et qui se séparent d'une solution ou d'un milieu diluant pour se déposer sur ceux-ci. Le brevet britannique n° 1 331 819 et les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 910 862 et n° 3 954 960, auxquels on pourra se référer pour des raisons qui apparaîtront plus loin, décrivent des copolymères quaternisés cationiques, solubles dans l'eau, de VP et d'acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, et des compositions pour les soins des cheveux, contenant de tels copolymères qui se sont révélés extrêmement efficaces pour donner la plupart des propriétés considérées comme nécessaires dans les préparations capillaires répondant à des critères théoriques de perfection, comme également décrit en fait dans lesdits brevets. Les préparations capillaires décrites dans lesdits brevets ne sont cependant pas optimales à certains égards, tels que par exemple le coût de production des copolymères quaternisés, le maintien des boucles dans des conditions d'humidité élevée, la facilité d'enlèvement et/ou la résistance à la formation de dépôts qui n'est pas aussi élevée qu'on pourrait le désirer.

La présente invention se propose de fournir des compositions pour le traitement des cheveux qui ne seront pas sujettes à l'un ou à plusieurs des inconvénients mentionnés

ci-dessus. Un autre but de l'invention est de fournir de telles compositions contenant des copolymères de faible coût.

L'invention se propose en outre :

- de fournir des compositions pour fixer et mettre en condition les cheveux, présentant des caractéristiques améliorées en ce qui concerne le maintien des ondulations dans des conditions d'humidité élevée, la facilité d'enlèvement et/ou la résistance à la formation de dépôts à la suite d'utilisations répétées ;
- de pouvoir disposer d'un procédé amélioré pour traiter, fixer et mettre en condition les cheveux (cheveux humains sur la tête ou hors de la tête comme dans les perruques) à l'aide de telles compositions.

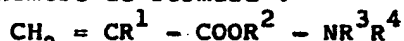
D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront au fur et à mesure de la description.

L'invention permet d'atteindre un ou plusieurs des buts mentionnés ci-dessus en utilisant une composition pour fixer et mettre en condition les cheveux, comprenant approximativement, en poids :

I. 0,1 à 35 % d'un copolymère formant film, ayant un poids moléculaire d'environ 15 000 à 1 500 000 et contenant :

A. environ 99,5 à 45 moles % de motifs dérivés de la vinylpyrrolidone ;

B. environ 0,5 à 50 moles % de motifs dérivés d'un monomère de formule :



où R^1 est H ou CH_3

R^2 est un alkylène en C_{1-20} , et

R^3 et R^4 sont choisis, d'une manière indépendante, parmi les groupes en C_{1-4} , et

C. 0 à environ 50 moles % de motifs dérivés d'au moins un monomère copolymérisable éthyléniquement insaturé différent de A et B:

II. 0,05 à 10 % d'au moins un élément acceptable en cosmétique, du groupe formé par les agents surfactifs organiques, les agents épaississants, les agents plastifiants et complexants, dans

III. une base cosmétique formée par un solvant choisi dans le groupe constitué par l'eau, les monoalcools aliphatiques en

C₂₋₃, le 1,1,1-trichloroéthane, le chlorure de méthylène et leurs mélanges.

Dans la formule du monomère B ci-dessus, R² peut par exemple être un groupe méthylène ou de préférence un groupe éthylène ; R² peut être aussi choisi parmi les groupes ci-après qui sont de forme ramifiée ou iso, mais de préférence en forme normale ou linéaire : hydroxyéthylène, propylène, hydroxypropylène, butylène, pentylène, hexylène, heptylène, octylène, nonylène, décylène, dodécylène, tétradécylène, hexadécylène, octadécylène ou di-décylène et R³ et R⁴ peuvent être indépendamment choisis parmi les radicaux butyle, t-butyle, isobutyle, propyle, isopropyle ou éthyle, le groupe méthyle étant préféré.

Le monomère facultatif C peut être n'importe quel monomère classique de vinyle ou de vinylidène copolymérisable avec A (VP), et autre que B. A titre d'exemples de tels monomères, on peut citer les éthers d'alkyle et vinyle, par exemple les éthers de vinyle et méthyle, éthyle, octyle, ou lauryle; l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs esters, par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et le méthacrylate de méthyle, les monomères aromatiques de vinyle, par exemple le styrène et l'alpha-méthyl-styrène ; l'acétate et le chlorure de vinyle ; le chlorure de vinylidène ; l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile et leurs dérivés substitués ; l'acrylamide, le méthacrylamide et leurs dérivés N-substitués ; l'acide crotonique et ses esters, par exemple les crotonates de méthyle et d'éthyle ; et analogues.

Les brevets des Etats-Unis d'Amérique mentionnés plus haut décrivent la production de dérivés quaternisés de polymères contenant les motifs définis plus haut A et B, ainsi que les motifs éventuels C, le constituant B étant présent en une proportion d'environ 5 à 80 moles %. Le brevet britannique n° 1 331 819 précité contient une divulgation similaire, le constituant B étant par contre présent en une proportion de 1 à 80 moles %. La Demanderesse a découvert, d'une manière hautement surprenante, que l'élimination de l'étape de quaternisation requise d'après ces brevets, non seulement n'entraînait pas des inconvénients importants pour les propriétés des

préparations capillaires contenant de tels polymères, mais qu'elle se révélait avantageuse par la diminution importante des coûts de fabrication et par l'obtention de préparations capillaires conférant des propriétés améliorées aux cheveux traités en ce qui concerne la rétention des boucles dans des conditions d'humidité élevée, la facilité d'enlèvement et/ou la résistance à la formation de dépôts à la suite d'utilisations répétées, parmi divers autres avantages.

Il est par conséquent clair que le procédé de préparation des copolymères utilisé dans l'invention, par polymérisation par addition radicalaire, de préférence en solution aqueuse ou alcoolique (par exemple dans l'éthanol ou l'isopropanol) de même que les exemples d'acrylate et/ou méthacrylate monomère B et de l'éventuel monomère C éthyléniquement insaturé (vinyle ou vinylidène) utilisés dans ce procédé, sont convenablement divulgués dans ces brevets. Parmi les monomères B utilisables, on préfère les acrylates et méthacrylates de di(alkyl en C_1-C_2) aminoéthyle, en particulier le méthacrylate de diméthylaminoéthyle. On peut cependant utiliser n'importe lequel des autres acrylates et méthacrylates de dialkylaminoalkyle décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 910 862, colonne 3, ligne 56 à colonne 4 ligne 15, en plus de composés qui leur sont pratiquement équivalents et dans lesquels les groupes dialkyle terminaux (R^3 et R^4), considérés avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, forment un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons tel qu'un cycle morpholino, méthylpipéridino, pyrrolidono, etc.

Pour une plus grande facilité d'enlèvement et une résistance diminuée à la formation de dépôts à la suite d'utilisations ou applications répétées, le monomère B doit constituer 0,5 à 4,9 de préférence environ 1 à environ 2,5 et mieux encore environ 1,4 moles % du polymère I et le monomère A (VP) doit constituer corrélativement 99,5 à 45,1, de préférence environ 99 à environ 97,5 et mieux encore environ 98,6 moles % du polymère I.

Si la facilité d'enlèvement et/ou la résistance à la formation de dépôts ne constitue pas un desideratum, le monomère B peut constituer 5 à 50, de préférence environ 5 à envi-

ron 40, et mieux encore environ 10 à environ 30 moles % du polymère I, et le monomère A (VP) peut constituer, d'une manière correspondante, 99,5 à 45, de préférence environ 95 à environ 60, et mieux encore environ 90 à environ 70 moles % du polymère I.

On peut utiliser n'importe lequel des monomères décrits dans le brevet britannique n° 1 331 819, page 2, lignes 65 à 82, pour fournir les motifs de monomère C copolymérisable éthyléniquement insaturé éventuellement contenus dans ledit polymère I.

Les copolymères utilisés selon la présente invention peuvent être préparés de telle sorte que leurs poids moléculaires soient dans un large intervalle allant par exemple d'environ 15 000 à 1 500 000 ou plus, en fonction des choix particuliers des substances de réaction, de l'agent d'amorçage, du solvant et des conditions de polymérisation, des températures plus faibles conduisant en général à la formation de copolymères de poids moléculaire plus élevé. L'intervalle de poids moléculaire désiré dans chaque cas particulier sera en général influencé par le type d'application, l'utilité de celle-ci et la méthode d'application selon laquelle la composition cosmétique sera utilisée. Comme ces copolymères sont à la fois solubles dans l'eau et dans l'alcool, on peut les utiliser dans des compositions cosmétiques, en particulier des préparations capillaires, contenant une base ou support alcoolique, aqueux ou hydro-alcoolique. Les copolymères préférés, d'un poids moléculaire d'environ 500 000 à 1 500 000 ou plus, agissant en outre en tant qu'agents épaississants vis à vis d'eux-mêmes, les solutions aqueuses et/ou alcooliques présentant une qualité de glissement au toucher et facilitant l'application, locale ou générale, sur les cheveux.

On peut utiliser les copolymères, conformes à l'invention décrits plus haut, dans des préparations capillaires et d'autres compositions cosmétiques, de la même manière et avec les mêmes agents surfactifs, agents épaississants, agents plastifiants et agents complexants que les résines formant films classiquement utilisées jusqu'ici, par exemple avec les mêmes additifs et selon les mêmes formulations, que pour

le copolymère quaternisé du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 954 960, comme décrit dans ce dernier. Ces copolymères peuvent en général être des constituants de compositions pour la fixation des cheveux, leur mise en plis, la formation de permanentes, la mise en condition, la coloration et/ou la décoloration, ou pour former des shampooings sous la forme de lotion, crème (pâte), gel, produit à pulvériser par vaporisateur ou aérosol pressurisé. Le copolymère est avantageusement dissous, en général dans des proportions d'environ 0,1 à environ 5 %, de préférence d'environ 0,2 à environ 2 %, ou jusqu'à 35 % ou plus dans des concentrés (les pourcentages étant donnés en poids par rapport au poids de la formulation); dans le solvant choisi, par exemple le 1,1,1-trichloroéthane, le chlorure de méthylène, ou de préférence l'éthanol, l'isopropanol, le 2-méthoxyéthanol, l'eau ou leurs mélanges, en présence de (avant, en même temps que ou après addition de) environ 0,05 à environ 10 % en poids d'un ou plusieurs agents acceptables en cosmétique et choisis parmi les agents surfactifs organiques, les agents épaississants, les agents plastifiants et les agents complexants classiques.

En tant qu'agents surfactifs organiques acceptables en cosmétique utiles dans les préparations cosmétiques, en particulier les préparations capillaires, de l'invention, on peut utiliser n'importe lequel d'un ou plusieurs agents surfactifs organiques anioniques, ampholytiques, non ioniques polaires, amphotères et cationiques décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 489 686, colonne 2, ligne 66 à colonne 5, ligne 2.

En tant qu'agents épaississants pouvant être utilisés selon l'invention, on peut mentionner la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, le silicate d'aluminium et de magnésium, les substances de dénomination commerciale "Carbopols" (B.F. Goodrich) tels que le "Carbopol 940" et analogues. Les agents complexants utiles selon l'invention comprennent les éthylènediaminetétracétates, les polyphosphates et les nitrilotriacétates de sodium, les sels de potassium correspondants, etc.

Comme agents plastifiants utiles (comprenant les

émollients, les lubrifiants), on peut mentionner la lanoline et les dérivés de lanoline tels que les alcools de lanoline acétylés et éthoxylés et le lanolate d'isopropyle, les mono-oléate, trioléate et monostéarate de sorbitan polyoxyéthylénés, les éthylène, diéthylène, propylène et hexylène-glycols et leurs éthers et monoacétates de monométhyle et monoéthyle, la glycérine, les triacétate et monoricinoléate de glycérol, les alcools à longue chaîne tels que les alcools oléique, iso-stéarylique et cétyle et leurs dérivés polyoxyéthylénés, par exemple avec 2-30 moles d'oxyde d'éthylène, les phtalates de diméthyle, diéthyle et dibutyle, le triéthylphosphate, les myristate et palmitate d'isopropyle, les diméthyl- et méthyl-phényl-polysiloxanes et autres silicones, et analogues.

On peut aussi utiliser certains plastifiants volatils, tels que le propionamide, les acides benzoïque et salicylique, le menthol, le thymol, la méthyl-2-naphtylcétone, l'hexachloroéthane, la benzophénone et l'acétamide.

D'autres additifs classiques éventuellement utilisables comprennent les opacifiants, colorants, parfums, agents d'absorption des radiations ultraviolettes, conservateurs, médicaments, agents moussants et agents anti-mousse, agents de pénétration, agents lustrants, déodorants et analogues.

On peut aussi utiliser les compositions précitées pour d'autres buts dans le domaine cosmétique, par exemple comme lotions pour les mains, comme liquides déodorants à vaporiser et lotions déodorantes, comme crèmes protectrices et hydratantes, etc.

L'invention concerne également un procédé comprenant le traitement des cheveux par un milieu aqueux, alcoolique, ou hydro-alcoolique contenant une quantité efficace du copolymère I défini plus haut, une telle quantité dépendant bien sûr de la fonction désirée, par exemple mettre en condition, donner du corps, faire briller, mettre et tenir en forme, rincer, protéger, améliorer l'aptitude au traitement, etc., et étant comprise en général dans l'intervalle d'environ 0,1 à 5 %, de préférence environ 0,2 à 2 %, en poids dans ledit milieu. Il est souhaitable qu'un tel milieu contienne aussi des additifs classiques pour préparations capillaires, par

exemple environ 0,05 à environ 10 % d'un ou plusieurs des agents acceptables en cosmétique mentionnés plus haut, c'est-à-dire des agents surfactifs, épaississants, plastifiants et complexants, en addition à d'autres additifs classiques comprenant ceux décrits par ailleurs dans le présent mémoire.

5 Ceux des copolymères qui contiennent au moins 5 moles % de monomère B ont sensiblement plus d'affinité pour les cheveux que les copolymères correspondants qui contiennent moins de 5 moles % de monomère B, le degré d'affinité variant
10 (augmentant) proportionnellement à la quantité de monomère B dans le copolymère. En conséquence, ils sont particulièrement avantageux à utiliser dans des applications pour mettre en condition les cheveux par rinçage et dans les
shampooings de mise en condition. Ainsi, pour les applications
15 procédant par rinçage, le copolymère en milieu aqueux et/ou alcoolique peut contenir environ 5 à 20, de préférence environ 10 à 15, moles % de motifs de monomère B, l'affinité du copolymère pour les cheveux en cours de traitement s'opposant à ce qu'il soit perdu dans le liquide de rinçage. A cause d'une
20 telle affinité, on peut employer, si on le désire, des solutions diluées du copolymère. Quand on désire utiliser ces copolymères comme agents de mise en condition dans des shampooings, le copolymère doit de préférence contenir d'environ 15 à 40 ou 50, et mieux encore d'environ 15 à 30, moles % de
25 motifs de monomère B. Ces proportions plus élevées de monomère B sont nettement plus efficaces pour l'obtention d'un dépôt efficace du copolymère sur les cheveux, à partir du support ou véhicule du shampooing qui, du fait de sa teneur relativement élevée en détergents, tend à faire partir du che-
30 veu, par lavage, le copolymère jouant le rôle d'agent de mise en condition.

Les copolymères utilisés dans l'invention contenant moins de 5 moles % de motifs de monomère B, ont une affinité relativement faible pour les cheveux, et les préparations capillaires selon l'invention, contenant ces copolymères,
35 sont préférées pour la plupart des utilisations où elles restent sur les cheveux comme c'est le cas pour les lotions, crèmes et gels de fixation et de mise en condition des cheveux, pour les agents de mise en condition à séchage par souf-

flage d'air et pour les pulvérisations capillaires du type utilisant un vaporisateur ou du type aérosol pressurisé. Ces copolymères sont facilement éliminés des cheveux par simple lavage ou en procédant à un shampoing, ce qui évite ainsi la formation d'un dépôt de résine conduisant à une faible aptitude des cheveux aux traitements et à un aspect apprêté artificiel. Si on le désire, ces compositions peuvent aussi être utilisées dans des agents de mise en condition des cheveux par rinçage et comme agents de mise en condition au sein de shampoings.

En général, pour l'utilisation sous la forme d'une lotion, d'une crème ou d'un gel pour mettre en condition les cheveux, leur donner du corps, les lustrer, les fixer dans une certaine forme et les maintenir dans cette forme (formation de boucles, d'ondulations, redressement, mises en forme diverses, et pour améliorer l'aptitude desdits cheveux au traitement (compatibilité, aptitude au brossage, mise en forme), ou sous la forme d'agents de protection vis à vis des influences mécaniques et chimiques, ainsi que sous d'autres formes, l'invention implique le traitement de la chevelure humaine par un gel, lotion ou crème contenant approximativement, en poids, 0,1 à 5 % du polymère I précité dans 99,9 à 95 % d'un milieu solvant dont 50 à 100 % est de l'eau et 0 à environ 50 % est au moins un monoalcool aliphatique en C_2 ou C_3 , 0,05 à 10 % de ce milieu étant avantageusement remplacé par au moins un agent cosmétiquement acceptable choisi parmi les agents surfactifs organiques, les agents épaississants, les agents plastifiants et les agents complexants. Dans la plupart des cas, la composition formant lotion, crème ou gel, contient environ 0,05 à 1,0 % d'au moins un agent surfactif et 0,1 à 1,0 % d'un épaississant.

Pour les applications où la composition précitée est sous la forme d'un produit à pulvériser par vaporisateur, environ 3 à environ 70 % du milieu solvant précité, sont constitués par l'alcool précité pour faciliter la pulvérisation et activer le séchage.

Pour les applications où la composition est sous la forme d'un agent de rinçage pour mise en condition, ce milieu

formant solvant, est généralement dépourvu d'alcool et environ 0,05 à 10 % de ce milieu sont avantageusement remplacés par au moins un des agents cosmétiquement acceptables cités plus haut. Dans la plupart des cas, l'agent de rinçage pour mise en condition des cheveux contient environ 1,5 à 10 % d'au moins un agent surfactif et 0 à environ 4 % d'au moins un agent plastifiant, par exemple le stéarate de glycérol.

Pour les applications où la composition précitée est utilisée comme shampoing de mise en condition, le milieu : solvant est aussi généralement dépourvu d'alcool, lequel agit comme agent moussant ou comme agent anti-mousse, 10 à 50% de ce milieu étant remplacés par au moins un agent surfactif à action détergente, tandis qu'environ 0,05 à 10 % de ce milieu sont avantageusement remplacés par au moins un additif cosmétiquement acceptable choisi parmi les épaississants, les plastifiants et les séquestrants, l'un de ces additifs étant en particulier un plastifiant, par exemple le stéarate de polyéthylène-glycol (de poids moléculaire 6 000) et/ou le propylène-glycol. Un ou plusieurs des agents surfactifs divulgués dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 489 686, comme indiqué plus haut, peut aussi jouer le rôle du constituant détergent dans le shampoing.

Une formulation conforme à l'invention, formant aérosol pressurisé, peut contenir approximativement, en poids, 0,1 à 5 % du copolymère I précité, 0 à 10 % de l'un des agents précités, 25 à 60 % de l'alcool précité, 0 à 40 % d'eau et 10 à 70 % d'un agent de propulsion.

Dans les formulations ci-dessus, toute ou partie de l'alcool peut être remplacé par du 1,1,1-trichloroéthane ou par du chlorure de méthylène ou analogue, et des concentrés contenant jusqu'à 35 % ou plus de copolymère peuvent être produits et utilisés.

On peut utiliser tout agent de propulsion pour pressuriser l'aérosol dans un récipient sous pression muni d'un clapet, en l'occurrence un gaz sous pression ou liquéfié ou analogue. Par exemple, on peut utiliser, lorsque ces produits ne sont pas interdits par la loi, n'importe lequel des hydrocarbures chlorofluorés connus ou les mélanges de ceux-ci ; si on

le désire, ces agents de propulsion peuvent être mélangés avec d'autres types d'agents de propulsion comme décrit ci-après.

Les produits connus sous les dénominations commerciales

"Fréon 11", "Fréon 12" et "Fréon 114" sont utiles, en particu-

- 5 lier sous forme de mélanges binaires, de même que d'autres "Fréons", ainsi que les produits correspondants disponibles sous les dénominations commerciales "Genetrons", "Isotrons", etc.

- D'autres agents de propulsion utiles comprennent une ou plusieurs des substances suivantes : n-propane, isopropane, n-butane, butane, 10 azote, oxyde nitreux, dioxyde de carbone et analogues.

En fonction de la proportion de monomère B, les copolymères VP utilisés dans l'invention présentent un certain nombre d'avantages importants par rapport aux résines connues de fixation et mise en condition des cheveux, à savoir :

- 15 1. Une solubilité complète dans l'eau à tous les pH.
 2. La possibilité de donner des formulations liquides aqueuses, alcooliques ou hydro-alcooliques claires.
 3. Un coût plus faible, en particulier par rapport à leurs dérivés quaternisés.
20 4. Un très bon pouvoir de maintien des cheveux dans des conditions d'humidité élevée.
 5. Une grande facilité d'enlèvement par lavage ou par mise en oeuvre d'un shampoing.
 6. Une aptitude réduite à former un dépôt de résine
25 à la suite d'applications répétées.

Les compositions de l'invention sont particulièrement utiles en raison des performances distinctives suivantes quant à leur application sur les cheveux :

- 30 1. Bonne adhésion et bonne répartition sur les cheveux.
 2. Démêlage des cheveux humides.
 3. Aspect "naturel" brillant très différent d'un aspect terne "apprêté" (ou revêtu).
 4. Cheveux acquérant du "corps" et une vive santé.

- 35 Le copolymère I utilisé dans l'invention peut, comme indiqué plus haut, être préparé par les processus décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 910 862, en omettant bien entendu l'étape finale de quaternisation, par exemple se-

lon les exemples 1 à 4 et 6 de ce brevet, en réglant convenablement le pourcentage molaire du monomère B.

Un autre procédé préféré de préparation du copolymère I est donné dans l'exemple A ci-après. Toutes les quantités et proportions indiquées dans le présent mémoire, y compris dans les revendications annexées, sont exprimées en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE A

	<u>Substances</u>	<u>Quantités</u>
10	Eau distillée	1400 g
	Vinylpyrrolidone (VP)	343 g (330 ml)
	Méthacrylate de diméthylaminoéthyle (DMAEMA)	7,0 g
	Azobisisobutyronitrile (AIBN)	0,6 g

15

On introduit 1350g d'eau et 310 ml de VP dans un réacteur équipé d'un agitateur mécanique, d'un condenseur à reflux, d'un thermomètre et d'une tubulure d'entrée de gaz et on règle le pH à environ 7 par addition d'une solution d'acide citrique ou de soude caustique. On purge avec de l'azote et on chauffe à 75°C sous balayage d'azote.

On mélange le DMAEMA (sigle représentant le méthacrylate de diméthylaminoéthyle) avec les 50 g résiduels et on règle d'une manière similaire le pH à environ 7, à la suite de quoi on dilue jusqu'à 65 ml avec de l'eau distillée en on introduit le produit obtenu dans un entonnoir de versement.

On dissous le AIBN dans la VP résiduelle, on ajoute le produit obtenu dans le réacteur à 75°C et on maintient pendant 5 minutes.

On ajoute 35 ml de la solution de DMAEMA dans le réacteur pendant 10 minutes, à la suite de quoi on ajoute 20 ml pendant 10 minutes et 15 ml pendant 10 minutes. On maintient à 75°C pendant une heure, on prélève un échantillon et on l'analyse pour déterminer la teneur en VP monomère. On maintient pendant une durée additionnelle de 1,6 heure, on refroidit et on décharge.

Le produit résultant a un pH d'environ 6,5 à 6,7 et

des viscosités Brookfield brutes de 34 000 à 48 000 cps, comme déterminé en utilisant une aiguille n°7 tournant à raison de 20 t/min.

Comme il a été aussi indiqué plus haut, le copolymère I de l'invention peut remplacer les copolymères quaternisés utilisés dans les diverses formulations illustrées dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 954 960, notamment dans les exemples 2 à 10 de celui-ci. Les exemples additionnels suivants, donnés seulement à titre illustratif, concernent d'autres modes de réalisation préférés de l'invention et ne doivent pas être interprétés limitativement. Dans ces exemples et dans les revendications annexées, toutes les quantités et proportions sont exprimées en poids, sauf indication contraire. Les copolymères VP/DMAEMA 98/2 et 90/10 ont des poids moléculaires moyens, en nombre (PM) allant d'environ 700 000 à au moins 1 000 000 ; le VP/DMAEMA 80/20 possède un intervalle de PM d'environ 1 000 000 à 1 500 000 ; les rapports tels que 98/2, 90/10 et 80/20 sont les rapports pondéraux VP/DMAEMA ; la dénomination "Ethoquat" indique une quaternisation par le sulfate de diéthyle, les dérivés résultant de cette quaternisation présentant le même intervalle de PM que leurs précurseurs non quaternisés ; le produit désigné par "PVP K90" (homopolymère de VP) possède un PM d'environ 360 000 et le "PVP K30" possède un PM d'environ 40 000.

Les processus d'essai ci-après, utilisés dans ces exemples, ont été suivis pour comparer les qualités de maintien des cheveux pour différents produits, dans des conditions variables de températures et d'humidité.

Essai de rétention des boucles en présence d'humidité

1. Pour cet essai, on utilise les cheveux humains non traités.

2. Une touffe de cheveux est subdivisée en une série de mèches ou d'échantillons individuels ayant chacun 22,9 cm de long et pesant chacun 1,5 g.

3. On utilise un minimum de six échantillons pour chaque produit dont les propriétés sont à évaluer.

4. Dans chaque cas, on utilise 1,2 ml du produit par

échantillon de cheveux. Le produit est appliqué dans l'échantillon de façon à imprégner la totalité de celui-ci d'une manière uniforme.

5 5. Chaque échantillon est peigné deux fois immédiatement après l'application du produit. Il est ensuite bouclé ou frisé en utilisant un mandrin de 16 mm de diamètre externe et les boucles sont maintenues en place par application d'épingles.

10 6. Les échantillons sont ensuite complètement séchés en utilisant un séchoir à cheveux pour salon de coiffure, à haute température, ce qui donne une fixation en approximativement 1,5 heure.

7. On préconditionne une chambre humide aux conditions désirées de température et d'humidité.

15 8. Après séchage, on retire les épingles des échantillons et on déroule ou ouvre soigneusement ceux-ci. Chaque échantillon est individuellement monté sur une plaque en plexiglass précalibrée. On note la longueur initiale. Les échantillons sont espacés de telle sorte qu'aucune cellule
20 n'ait un nombre anormal d'échantillons dans une zone quelconque de la chambre humide.

9. Les plaques de plexiglass sont ensuite placées dans la chambre humide. On enregistre la température et l'humidité relative.

25 10. On note les longueurs des échantillons à divers intervalles de temps prédéterminés, en même temps que la température et l'humidité relative courantes.

30 11. On fait la moyenne des résultats obtenus pour chaque produit, sur les six échantillons ou analogues, dans des buts de comparaison.

12. Puisque l'essai dépend de la nature des cheveux utilisés, une comparaison entre deux lots différents de cheveux ne présente aucun intérêt.

EXEMPLE 1

35 On prépare deux lotions de fixation en utilisant la substance "PVP-K-90" dans l'une et le copolymère vinylpyrrolidone/méthacrylate de diméthylaminoéthyle (VP/DMAEMA = 98/2) dans l'autre. Ces deux lotions sont comparées en utilisant le

processus décrit plus haut. On donne ci-après la rétention relative des boucles au cours des différentes durées :

<u>Lotion de fixation</u>	<u>Parties</u>
Solides (résine)	1,5
Alcool isostéarylique + 10E.O.**	0,08
Fluide à base de silicone "SF-1066"	0,08
Parfum	0,10
Ethanol	32,90
Bleu FDC n°1 (à 0,6 % dans l'eau)	0,05
Eau distillée	qsp 100
Acide citrique (10 %)	qsp pH 6,3

* Lubrifiant fabriqué par la Général Electric = copolymère diméthyl polyoxyalkylène éther polysiloxane.

** E.O = Moles d'oxyde d'éthylène ayant été condensées.

% de rétention des boucles à 90 % d'humidité relative, à 27°C

	<u>Solides (résine) VP/DMAEMA 98/2</u>	<u>Solides (résine) "PVP-K-90"</u>
0 minute	100	100
20 minutes	92	50
30 minutes	75	35
60 minutes	33	20

Les résultats numériques ci-dessus montrent que, pour des teneurs en solides égales, le copolymère de l'invention (VP/DMAEMA 98/2), contenant seulement 2 % de DMAEMA, présente de bien meilleures propriétés que la polyvinylpyrrolidone (homopolymère) en ce qui concerne la rétention des boucles dans des conditions d'humidité.

EXEMPLE 2

Cet exemple montre les valeurs comparées de la rétention des boucles pour le "PVP-K-30" et le VP/DMAEMA (98/2) dans des conditions identiques.

% de rétention des boucles à 2 % en milieu aqueux
Solution du produit sur échantillons de cheveux
80 % d'humidité relative et 27°C

	<u>Produit</u>	<u>0 min</u>	<u>30 min</u>	<u>60 min</u>	<u>90 min</u>
5	"PVP-K-30"	100	34	8	4
	VP/DMAEMA (98/2)	100	100	98	93

Les résultats ci-dessus confirment les caractéristiques très supérieures de tenue à l'humidité dans le cas de l'utilisation du copolymère de l'invention.

EXEMPLE 3

Cet exemple a été conçu pour montrer que les copolymères de l'invention ne laissent aucun dépôt important de résine sur les cheveux à la suite d'utilisations répétées et de lavages par shampoings, tandis que les résines quaternaires cationiques de l'art antérieur donnent un dépôt net de résine à la suite d'utilisations répétées.

Le processus d'essai suivant est utilisé pour montrer la présence de résine sur les cheveux :

Un échantillon (approximativement 0,3 g) d'une chevelure vierge blond clair est bien lavé avec de l'éthanol et séché. L'échantillon de cheveux séché est placé dans la solution d'essai et maintenu dans celle-ci pendant 3 minutes. L'échantillon de cheveux est ensuite rincé avec de l'eau fraîche et, alors qu'il est encore humide, il est plongé dans une solution aqueuse à 0,5 % d'un colorant direct polyanionique macromoléculaire spécial, de couleur rouge, appartenant à la classe des colorants azoïques (appelé Direct Fast Red dans le Color Index sous le n° 32) (concentré "Erie Fast Rubine B" de Allied Chemical), dont le pH est ajusté à 3,5 avec de l'acide sulfurique, pendant 5 minutes à 40°C. L'échantillon est ensuite bien rincé avec de l'eau fraîche et l'intensité de la couleur rouge qu'il peut avoir acquise est observée visuellement. L'intensité de la coloration rouge sur cet échantillon de cheveux indique le degré de dépôt de la résine cationique sur la chevelure. Une absence de coloration rouge sur l'échantillon indique une absence d'affinité de la résine cationique.

Théorie :

- Au contact de l'eau, les cheveux acquièrent habituellement une charge négative. Cependant, lorsqu'une résine cationique est déposée sur la chevelure, celle-ci devient chargée positivement. Les cheveux chargés positivement attirent le macropolyanion, chargé négativement, de la molécule du colorant rouge et le maintiennent fermement à la surface des cheveux. L'échantillon de cheveux acquiert ainsi une couleur rouge substantive. L'intensité de la coloration rouge sur l'échantillon de cheveux est fonction du degré d'adsorption du colorant, lequel est à son tour fonction de la densité de la charge cationique sur les cheveux, laquelle est elle-même fonction du degré de dépôt et de la substantivité ou affinité de la résine cationique particulière à l'égard des cheveux.
- Les produits sont introduits dans la formulation, formant lotion fixante, de l'exemple 1. Les échantillons de cheveux sont immergés dans les lotions de fixation et testés selon le processus d'essai donné plus haut. On note dans chaque cas l'intensité de la coloration qui est fonction de la concentration de la résine sur les cheveux.
- On traite une autre série d'échantillons similaires au moyen des mêmes lotions fixantes, on les lave avec un shampooing et on les soumet ensuite à l'essai d'évaluation de la couleur pour déterminer la résine résiduelle sur les cheveux.
- Le procédé est répété sur une troisième série d'échantillons, lesquels sont traités avec les lotions fixantes, lavés avec des shampooings, traités à nouveau avec les lotions fixantes et lavés à nouveau avec les shampooings avant d'évaluer la résine présente sur le cheveu par l'essai de coloration. L'essai est effectué jusqu'à dix applications successives de lotions et shampooings. Ces résultats sont résumés dans le tableau ci-après.

	Produit	Première applica- tion Shampooing n°	Intensité de la colo- ration des échantillons Nombre de cycles d'ap- plication du shampooing			
			3	5	10	
5	98/2 VP / dérivé quaternaire éthylé de DMAEMA	2-3	1	1	1	1
	90/10 VP / dérivé quaternaire éthylé de DMAEMA	8	4	-	-	9
	80/20 VP / dérivé quaternaire éthylé de DMAEMA	10	5	7	8	10
10	Témoin (seulement de l'eau)	1	1	1	1	1

Les intensités de la coloration sont évaluées à l'ai-
de d'une échelle allant de 1 à 10 ; le repère 1 indique une
couleur presque neutre (correspondant à un témoin formé avec
de l'eau) et le repère 10 correspond à un rouge plutôt intense
indiquant un degré élevé de dépôt de résine sur les cheveux.

Les résultats ci-dessus montrent que le copolymère
VP/DMAEMA 98/2 n'a aucune tendance à se déposer sur les che-
veux à la suite de lavages répétés sous forme de shampooings
tandis que les substances de l'art antérieur se déposent sur
les cheveux à coup sûr à la suite de telles utilisations répé-
tées.

EXEMPLE 4

Cet exemple établit une comparaison entre les va-
leurs de la rétention des boucles, dans des conditions iden-
tiques, pour le copolymère VP/DMAEMA (90/10), le copolymère
VP/DMAEMA (80/20) et la substance de dénomination com-
merciale "PVP-K-30", cette dernière substance étant actuel-
lement la qualité préférée de PVP pour application capillaire).
Tous ces polymères sont soumis aux essais, à raison de 2 % de
solides en milieu aqueux.

Produit	% de rétention des boucles pour une humidité relative de 90 % à 27°C			
	0 min.	30 min.	60 min.	90 min.
"PVP K-30"	100	34	8	4
5 90/10 VP/DMAEMA	100	100	93	76
80/20 VP/DMAEMA	100	100	97	91

Les résultats ci-dessus montrent que les copolymères VP/DMAEMA de l'invention sont de beaucoup supérieurs aux homopolymères de vinylpyrrolidone en ce qui concerne la rétention des boucles dans des conditions d'humidité élevée.

EXEMPLE 5

Cet exemple montre que les copolymères de l'invention présentent, par rapport à leurs dérivés quaternaires décrits dans l'art antérieur, des caractéristiques supérieures de résistance à l'humidité.

On soumet les deux copolymères, VP/DMAEMA (90/10) et VP/DMAEMA (80/20) à des essais par comparaison avec leurs dérivés quaternaires (par le sulfate de diéthyle) préparés à partir des mêmes échantillons, conformément à des techniques connues (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 910 862) dans des conditions identiques, en utilisant des solutions aqueuses à 2 % desdits copolymères.

Les résultats sont les suivants :

25

Produit	% de rétention des boucles pour une humidité relative de 88% à 27°C			
	0 min.	30 min.	60 min.	90 min.
VP/DMAEMA (90/10)	100	100	96	69
30 Son dérivé quaternaire	100	100	87	52
VP/DMAEMA (80/20)	100	100	96	86
son dérivé quaternaire	100	100	94	69

EXEMPLE 6Gel de fixation des ondulation

	<u>Parties</u>
"Carbopol 940"	0,75
6 "Uvinul MS-40"	0,10
Ethylènediaminetétracétate disodique (0,1 % en milieu aqueux)	0,10
Triéthanolamine	1,00
Eau distillée	96,55
10 VP/DMAEMA 98/2 ou 90/10 (100 % de solides)	1,50
Color F.D.C. Yellow N°5 (0,6 %)	0,3
Parfum	0,1
Conservateur	0,1
* Dénomination commerciale d'un agent épaississant fabriqué par B.F. Goodrich Chemical : Polymère, soluble dans l'eau, d'acide acrylique réticulé avec moins de 2 % d'un polyalyl - éther de saccharose ayant en moyenne environ 5 à 6 groupes alyle par molécule de saccharose.	
15	
** Dénomination commerciale d'un agent d'absorption des radiations ultraviolettes, fabriqué par GAF Corporation : acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzo phénone-5-sulfonique.	
20	

EXEMPLE 7Gel de fixation des ondulations

	<u>Parties</u>
25 "Carbopol 940"	0,35
"Uvinul MS-40"	0,10
Ethylènediaminetétracétate disodique (0,1 % en milieu aqueux)	0,10
Triéthanolamine	0,50
30 Eau distillée	97,05
VP/DMAEMA 98/2 ou 80/20 (100 % de solides)	1,50
Opacifiant	0,40
Color F.D.C. Yellow n°5 (0,6 %)	0,3
Parfum	0,1
35 Conservateur	0,1
* Produit de GAF Corporation à 70 % de styrène polymérisé par greffage sur 30 % de PVP.	

EXEMPLE 8

Produit de mise en condition à pulvériser par
vaporisation (pour séchage par soufflage) ou
aérosol pour cheveux (pour utilisation régulière)

	<u>Parties</u>
5 VP/DMAEMA 98/2 ou 80/20 (100 % de solides)	1,00
"Ammonyx 4002"	0,40
"Tween 20"	0,20
10 Parfum	0,1
Ethanol	60,00
Eau distillée	38,40
* Dénomination commerciale du chlorure de stéaryl-diméthyl-benzyl-ammonium (100 % de constituant actif) fabriqué par Onyx Chemical.	
15 ** Dénomination commerciale des monolaurate de sorbitan poly- oxyéthylène (20 motifs d'oxyde d'éthylène I.C.I.).	

EXEMPLE 9

Produit de mise en condition des cheveux
Produit à pulvériser par vaporisateur(séchage par soufflage)

	<u>Parties</u>
20 VP/DMAEMA 98/2 ou 90/10	1,00
"Ammonyx KP"	0,60
"Tween 20"	0,20
Parfum	0,10
25 Ethanol	3,00
Eau distillée	qsp 100
* Dénomination commerciale du chlorure d'oléyl-diméthyl-benzyl- ammonium (Onyx Chemical)	

EXEMPLE 10

30 Shampooing de mise en condition

	<u>Parties</u>
"Miranol C2M"	15,0-20,0
Diéthanolamide de la noix de coco	4,0
Propylène-glycol	7,0
35 VP/DMAEMA 98/2 ou 80/20	1,5
Distéarate de "PEG 6000"	5,0
Dinonylphénol + 150 E.O.	5,0
Eau distillée	qsp 100

- * Sel disodique de l'acide imidazolinium-N-éthoxyméthylcarboxy-N-acétique, fabriqué à partir de la noix de coco par Miranol Corporation.
- ** Distéarate d'un polyéthylène-glycol de poids moléculaire 6000 fabriqué par Armak.
- 5 *** E.O. = moles d'oxyde d'éthylène ayant été condensées.

EXEMPLE 11Shampooing de mise en condition

	<u>Parties</u>
10 "Sipon LT6"	35,0
Diéthanolamide de noix de coco	4,0
"Ceraphyl 65"	2,5
VP/DMAEMA 98/2 ou 90/10	0,5
Parfum	0,1
15 Eau distillée	qsp 100
* Dénomination commerciale du lauryl-sulfate de triéthanolamine (Alcolac Chemical).	
** Dénomination commerciale d'un mélange huile de vison-chlorure d'amidopropyl-diméthyl-2-hydroxyéthyl-ammonium.	
20 (Van Dyke Company).	

EXEMPLE 12Produit de mise en condition (séchage par soufflage)

	<u>Parties</u>
VP/DMAEMA 98/2 ou 90/10	1,00
25 "Carbopol 940" (100 % de solides)	0,10
Triéthanolamine	0,15
Alcool isostéarylique + 10 E.O.*	0,05
*Tween 20"	0,13
Parfum	0,20
30 F.D.C. Yellow n°5 (0,6 % en milieu aqueux)	0,07
Ethanol	44,82
Eau distillée	qsp 100
* E.O. = moles d'oxyde d'éthylène ayant été condensées.	

EXEMPLE 13Crème pour rinçage

	<u>Parties</u>
35 "Arquad 2 HT-75"	7,5
Monostéarate de glycéryle	2,0

EXEMPLE 13 (suite)

	<u>Parties</u>
VP/DMAEMA 98/2 ou 90/10	0,4
Eau distillée	90,0
5 Glutaraldéhyde	0,1
Acide citrique	qsp pH 5,0-5,5
10 • Dénomination commerciale d'un surfactant cationique fabriqué par Armak à 75 % de constituant actif (chlorure de diméthyl-di (suif hydrogéné)-ammonium).	

EXEMPLE 14Crème pour rinçage

	<u>Parties</u>
"Triton X400"*	7,0
15 Monostéarate de glycéryle	2,0
"Céraphyl 28" **	1,0
VP/DMAEMA 98/2 ou 90/10	0,5
Eau distillée	90,0
Glutaraldéhyde	0,4
20 Hydroxyde de sodium	qsp pH 5,0-5,5
• Dénomination commerciale d'un agent cationique de Rohm et Haas contenant 25 % de solides (chlorure de stéaryl-diméthyl-benzyl-ammonium).	
25 ** Dénomination commerciale du lactate de cétyle fabriqué par Van Dyke.	

EXEMPLE 15Crème claire pour rinçage

	<u>Parties</u>
30 VP/DMAEMA 98/2 ou 80/20	0,2
Ammonyx KP*	4,0
"Natrosol HHR" **	0,4
Eau distillée	95,4
• Dénomination commerciale d'un produit cationique fabriqué par Onyx Chemical (chlorure d'oléyl-diméthyl-benzyl-ammonium).	
35 ** Dénomination commerciale de l'hydroxyéthylcellulose préparée par Hercules.	

EXEMPLE 16Formulation capillaire sous forme d'aérosol

	<u>Parties</u>
VP/DMAEMA 98/2 ou 90/10	2,0
Ethanol	50,0
5 <u>Agents de propulsion :</u>	
Isobutane	13,5
Propane	1,5
Eau distillée	qsp 100

EXEMPLE 17Concentré de lotion fixante

	<u>Parties</u>
VP/DMAEMA 98/2 ou 90/10	8,0
"PVP/VA E 735"	37,0
"Ammonyx KP"	2,4
15 "Tween 20"	1,2
Eau distillée	qsp 100
* Dénomination commerciale d'un mélange 50-50 d'alcool et de copolymère VP-acétate de vinyle 70/30 (GAF Corporation).	

Pour l'utilisation, diluer une partie avec sept parties d'eau.

EXEMPLE 18Shampooing de mise en condition

	<u>Parties</u>
"Antaron PC-37"	8,0
"Antaron FC-34"	15,0
25 "Maprofix ES"	13,5
Distéarate de polyéthylène-glycol (de P.M 6000)	3,1
VP/DMAEMA 75/25 (P.M 500 000)	1,0
Acide sulfurique	qsp pH 7,4
Eau distillée	qsp 100
30 *	Dénomination commerciale d'un agent amphotère de GAF Corporation contenant 75 % de produit actif (amine grasse sulfatée quaternisée polyoxyéthylénée).
**	Dénomination commerciale d'un agent moussant amphotère contenant 38 % de constituant actif (imidazoline de noix de coco monocarboxylée), (agent de GAF Corporation).
35 ***	Dénomination commerciale d'un agent anionique contenant 30 % de produit actif [laurylsulfate de sodium polyoxyéthyléné (2-4 E.O)]. (Agent de Onyx Chemical).

REVENDEICATIONS

1 - Composition pour fixer et mettre en condition les cheveux, caractérisée en ce qu'elle comprend approximativement en poids :

- 5 I. 0,1 à 35 % d'un copolymère formant film ayant un poids moléculaire d'environ 15 000 à 1 500 000 et contenant :
- A. environ 99,5 à 45 moles % de motifs dérivés de la vinylpyrrolidone,
- 10 B. environ 0,5 à 50 moles % de motifs dérivés d'un monomère de formule
- $$\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COOR}^2 - \text{NR}^3\text{R}^4$$
- ou R^1 est H ou CH_3 ,
 R^2 est un groupe alkylène en C_{1-20} , et
 R^3 et R^4 sont choisis, d'une manière indépendante,
- 15 parmi les groupes alkyle en C_{1-4} , et
- C. 0 à environ 50 moles % de motifs dérivés d'au moins un monomère copolymérisable éthyléniquement insaturé, différent de A et B,
- 20 II. 0,05 à 10 % d'au moins un élément du groupe formé par les agents surfactifs organiques, les agents épaississants, les agents plastifiants et les agents complexants acceptables en cosmétique, dans
- III. une base cosmétique constituée par un solvant choisi dans le groupe formé par l'eau, les monoalcools aliphatiques
- 25 en C_{2-3} , le 1,1,1-trichloroéthane, le chlorure de méthylène, et leurs mélanges.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère I contient environ 0,5 à 4,9 moles % de motifs dérivés du monomère B, et de préférence environ 5 à 30 50 moles %.

3 - Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le copolymère I est essentiellement constitué de motifs dérivés de la vinylpyrrolidone et du méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

35 4 - Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle contient 0 à 10 % du constituant II, et de l'eau comme base capillaire formant solvant.

5 - Préparation capillaire, caractérisée en ce qu'elle

- contient une composition selon l'une des revendications 1 à 4, telle que notamment un gel, lotion ou crème pour fixer et mettre en condition les cheveux, un liquide à pulvériser par vaporisateur, un liquide à pulvériser sous forme d'aérosol
- 5 pressurisé contenant un agent de propulsion, une préparation de rinçage pour mettre en condition les cheveux, ou un shampooing, ce dernier contenant, approximativement, 10 à 50 % en poids d'au moins un détergent organique anionique, cationique non ionique ou amphotère.
- 10 6 - Procédé de traitement des cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une quantité efficace de la composition selon l'une des revendications 1 à 4.
- 7 - Procédé de traitement des cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une quantité efficace d'une
- 15 paration capillaire selon la revendication 5.
- 8 - Procédé de traitement des cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser un milieu aqueux, alcoolique ou hydro-alcoolique contenant, en une quantité efficace pour fixer ou mettre en condition les cheveux, un copolymère tel que
- 20 défini dans l'une des revendications 1 à 3.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit milieu contient environ 0,5 à 5 % en poids dudit copolymère.